BEITRÄGE ZUR KENNTNISS

DES

WESELSKY'SCHEN

DIAZORESORCINS UND DIAZORESORUFINS.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER PHILOSOPHISCHEN DOCTORWÜRDE

VORGELEGT DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FACULTÄT

DER

UNIVERSITÄT BASEL

VON

AUGUST DIETZE

AUS FRANKFURT A. M.

WIESBADEN.

DRUCK VON RUD. BECHTOLD & COMP.

1889.

BEITRÄGE ZUR KENNTNISS

DES

WESELSKY'SCHEN

DIAZORESORCINS UND DIAZORESORUFINS.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER PHILOSOPHISCHEN DOCTORWÜRDE

VORGELEGT DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FACULTÄT

DER

UNIVERSITÄT BASEL

VON

AUGUST DIETZE

AUS FRANKFURT A. M.

WIESBADEN.

DRUCK VON RUD. BECHTOLD & COMP.

1889.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548826_0135

Meiner lieben Mutter

in Dankbarkeit

gewidmet.

Vorliegende Arbeit wurde während des Wintersemesters 1888/89 im chemischen Laboratorium der Universität Basel ausgeführt.

Es sei mir auch an dieser Stelle gestattet, meinen verehrten Lehrern, Herrn Professor Piccard für das rege Interesse an der Arbeit, Herrn Professor Nietzki für den mir während meiner Studien ertheilten bewährten Rath meinen wärmsten Dank auszusprechen.

Einleitung.

Vor ca. 20 Jahren hatte Weselsky durch Einwirkung von salpetrige Säure enthaltender Salpetersäure auf Resorcin in aetherischer Lösung einen stickstoffhaltigen Körper erhalten, der sich in Alkalien mit blauer Farbe und beim Verdünnen hervortretender brauner Fluorescenz löste, und welchen er *Diazoresorcin* nannte. Er ertheilte demselben die Formel:

$$C_{18}\,H_{12}\,N_2\,O_6\,.$$

Durch Erhitzen mit conc. Schwefelsäure erhielt er daraus einen in Alkalien mit rother Farbe und prachtvoll ziegelrother Fluorescenz löslichen Farbstoff, dem er den Namen *Diazoresorufin* beilegte und welchem er die Formel:

$$C_{36}\,H_{18}\,N_4\,O_9$$

zuschrieb.

Liebermann hatte später bei dem Studium seines Reagenzes auf Phenole durch Einwirkung von einer Lösung von Kaliumnitrit in Schwefelsäure auf Resorcin das hierdurch erhaltene Product mit dem Weselsky'schen Diazoresorufin identificirt.

Im Jahre 1884 hatten Brunner und Krämer durch Erhitzen von Resorcin mit Nitrobenzol und conc. Schwefelsäure ebenfalls Diazoresorufin dargestellt und hatten bei dieser Gelegenheit auch das Diazoresorcin in den Bereich ihrer Betrachtung gezogen.

Sie ertheilten beiden Körpern eine andere empirische Formel und gaben ihnen auch eine Constitutionsformel, jedoch

auf Grund einer nur unzureichenden Menge Materials. Weselsky und Benedikt hatten auf die Brunner'sche Arbeit hin ebenfalls ihre Untersuchung wieder aufgenommen.

Sie constatirten hierbei die Unzulänglichkeit ihrer früher erhaltenen Resultate, doch konnten sie sich auch der Brunner'schen Ansicht nicht anbequemen, und so stehen sich seit dieser Zeit die Anschauungen genannter Forscher gegenüber.

Die Schwierigkeit der Reindarstellung dieser Körper und ihrer Derivate brachten es mit sich, dass die von denselben ausgeführten Analysen wenig Licht über diese Körper verbreiteten.

Weselsky und Benedikt hatten eine Discussion ihrer Resultate erst auf Grund eines ganz ausreichenden Materials und genügender analytischer Anhaltspunkte sich vorbehalten.

Brunner und Krämer ihrerseits haben in dieser Zeit nichts beigebracht, was die Aufstellung ihrer Formeln irgendwie gerechtfertigt hätte.

Ich begann daher, da die erwähnten Körper immer noch einer Einreihung in das System der organischen Farbstoffe harrten, auf Veranlassung meines verehrten Lehrers, Herrn Professor Dr. R. Nietzki, eine Untersuchung der genannten Farbstoffe.

Wenn ich auch diese Arbeit in Folge eingetretener Hindernisse, die mir die Fortsetzung meiner Studien nicht gestatteten, nicht bis zu dem ihr gesteckten Ziele durchführen konnte, so glaube ich doch in Folgendem einen Beitrag zur Kenntniss dieser Körper geliefert zu haben, der einige sichere Anhaltspunkte für die Ermittelung ihrer Constitution gewährt.

Diazoresorcin.

$C_{12}\,H_7\,N\,O_4$.

Diesen Körper erhielt Weselsky zuerst durch Einwirkung von salpetrige Säure enthaltender Salpetersäure auf eine aetherische Lösung von Resorcin. Durch eine ähnliche Reaction hatte er aus Phenol und salpetriger Säure ein *Diazophenol* erhalten und sah also auch diese Verbindung als eine Diazoverbindung an; er ertheilte ihr, wie angegeben, die Formel:

$$C_{18}\,H_{12}\,N_2\,O_6.$$

Brunner und Krämer, welche denselben Körper nach der Weselsky'schen Methode darstellten und ihn aus Eisessig umkrystallisirten, ertheilten ihm auf Grund ihrer Analysen die Formel:

$$C_{12}\,H_9\,N\,O_4$$

und versinnbildlichten die hier statthabende Reaction durch folgende Gleichung:

$$(H\,O)_2\,C_6\,H_3\,N = O + \begin{matrix} H\,O \\ H\,O \end{matrix}\!\!>C_6\,H_4 = H_2\,O$$

$$+ \begin{matrix} H\,O \\ H\,O \end{matrix}\!\!>C_6\,H_3\,N\!\!<\!\!\begin{matrix} O \\ O \end{matrix}\!\!>C_6\,H_4$$

Weselsky ertheilte dagegen seinem Farbstoff folgende Constitutionsformel:

$$\begin{matrix} N = C_6\,H_2\,(O\,H)_2 \\ \| \quad > C_6\,H_2\,(O\,H)_2 \\ N = C_6\,H_2\,(O\,H)_2 \end{matrix}$$

Sämmtliche Forscher betonten die Löslichkeit dieses Körpers in kaustischen und kohlensauren Alkalien mit prachtvoll blauvioletter Farbe und brauner Fluorescenz.

Da es aber keinem gelungen war, irgend welche Derivate oder Salze desselben (mit Ausnahme des Bromderivates von Weselsky und Benedikt, s. das.) darzustellen, welche zur Correctur der empirischen Formel hätten dienen können, so hatten beide Formeln nur einen grösseren oder geringeren Grad von Wahrscheinlichkeit für sich.

Dies sprechen Weselsky und Benedikt auch im Hinweis auf das von ihnen dargestellte Bromderivat aus, dessen Untersuchung Zahlen lieferte, welche weder mit der einen noch mit der anderen Formel sich im Einklange befanden.

Ich war nun so glücklich, das Diazoresorcin durch Darstellung von Salzen in einem hohen Grad von Reinheit zu erhalten, wobei genaue Verbrennungen ein von obigen Formeln verschiedenes Resultat ergaben.

Zur Darstellung des Diazoresorcins wurde die von Weselsky und Benedikt in einer späteren Abhandlung (Wiener Monatshefte V, pag. 606) angegebene Methode benutzt, jedoch zur Vermeidung der Entstehung lästiger Nebenproducte und dadurch bedingter schlechterer Ausbeute etwas modificirt.

Die Vorschrift lautet, in eine aetherische gekühlte Resorcinlösung von dem Verhältniss 1 kg auf 40 l Aether gewöhnliche rothe rauchende Salpetersäure zutropfen zu lassen. Doch ist hierbei eine Wärmeentwickelung nicht zu vermeiden, welche die Entstehung von Nitroresorcin sowohl als auch anderer Verunreinigungen sehr befördert. Ich verfuhr daher folgendermaassen:

50 gr Resorcin wurden in $1^1/_2$ l Aether gelöst und 30 ccm rothe rauchende Salpetersäure unter Abkühlung in $^1/_2$ l Aether eingetragen. Beide aetherische Lösungen wurden nun in einer Kältemischung bis auf $-10°$ abgekühlt und dann zusammengegossen, wobei sich auch nicht die geringste Temperatur-Erhöhung bemerkbar machte. Die Flüssigkeit wurde sodann bei möglichst niedriger Temperatur 2 Tage stehen gelassen,

worauf sich das Reactionsproduct in Krusten vollständig am Boden und an den Wänden des Gefässes abgeschieden hatte.

Da ich bei starker Winterkälte arbeitete, gelang es mir, auf diese Art bis auf 70 und mehr Procent Ausbeute zu erhalten.

Das Reactionsproduct wurde mit H_2O mehrere Male gewaschen und hierauf in stark verdünnter Sodalösung auf dem Wasserbade gelöst. Zu langes Erwärmen ist zu vermeiden, da es sonst successive in Diazoresorufin übergeht.

Zu der filtrirten blauvioletten Lösung, welche grösstentheils Diazoresorcin, daneben aber auch Diazoresorufin und einen dritten, braunen Farbstoff enthält, wird eine heiss gesättigte Lösung von kohlensaurem Natron gesetzt, worauf sich nach 12stündigem Stehen prachtvolle bis zu 2 cm lange Nadeln des Natriumsalzes ausschieden.

In feuchtem Zustande haben diese Nadeln einen wunderbaren stahlblauen Glanz, verlieren aber beim Trocknen diesen Glanz vollständig und werden grün. Durch nochmaliges Auflösen und Aussalzen mit heisser Sodalösung lässt sich das Natriumsalz rein erhalten und ist in diesem Zustande ziemlich schwer löslich, sodass es leicht durch Auswaschen mit Wasser von der anhaftenden Soda befreit und zur Analyse verwendet werden kann.

In der nunmehr rothen Mutterlauge bleibt das bei der Darstellung als Nebenproduct entstehende Diazoresorufin gelöst und lässt sich auf weiter unten angegebene Weise daraus abscheiden.

Das aus dem Natriumsalz durch Behandeln mit Salzsäure erhaltene freie Diazoresorcin wird am besten aus Essigaether umkrystallisirt, in welchem es zwar nicht leichter löslich ist als in Eisessig, wohl aber in grösserer Reinheit erhalten wird. Ausserdem verdient dieses Krystallisationsmittel durch grössere Bequemlichkeit den Vorzug.

Die Analysen des ausgefällten, wie umkrystallisirten und bei 120° getrockneten Diazoresorcins führten zu der Bruttoformel:

$$C_{12}\,H_7\,N\,O_4.$$

Dieselbe unterscheidet sich von der Brunner'schen — $C_{12}\,H_9\,N\,O_4$ — durch den Mindergehalt von 2 Atomen Wasser-

stoff. Sämmtliche Analysen wurden, da es hierbei besonders auf genaue Bestimmung des Wasserstoffes ankam, im offenen Rohr im Sauerstoffstrom ausgeführt.

Dieselben ergaben folgendes Resultat:

I. 0,2213 gr Substanz gaben 0,5160 gr CO_2 und 0,0646 gr Wasser;

II. 0,2016 gr Substanz gaben 0,4646 gr CO_2 und 0,0562 gr H_2O;

III. 0,1912 gr Substanz gaben 0,4420 gr CO_2 und 0,0555 gr H_2O;

IV. 0,1710 gr Substanz gaben bei 738 mm Druck und bei 24° 10,2 ccm Stickstoff;

V. 0,1936 gr Substanz gaben bei 742,5 mm Druck und bei 21° 11,60 ccm Stickstoff.

I war aus Essigaether umkrystallisirt, II und III waren gefällt.

Berechnet für $C_{12}H_7NO_4$:	Gefunden: I.	II.	III.	IV.	V.
C = 62,88 %	63,59	62,85	63,07	—	— % C
H = 3,05 %	3,24	3,07	3,23	—	— % H
N = 6,12 %	—	—	—	6,53	6,65 % N
O = 27,95 %					
100,00 %					

Die Analysen des bei 120° getrockneten Natriumsalzes ergaben folgende Resultate:

Berechnet für $C_{12}H_6NO_4Na$:	Gefunden: I.	II.
C = 57,37 %	57,81	57,42 % C
Na = 9,16 %	2,63	2,20 % H
H = 2,38 %	8,77	9,18 % Na

Versetzt man die wässerige Lösung des Diazoresorcinnatriums mit $BaCl_2$, so scheidet sich nach einigem Stehen der flockige Niederschlag eines Barytsalzes ab. Da es zu schwer zu vermeiden ist, hierbei Spuren von kohlensaurem Baryt mit auszufällen, so ergaben auch die Analysen nicht ganz zufrieden-

stellende Resultate, doch erhalten auch sie im Verein mit obigen Zahlen einigen Werth. Die Analyse des bei 120° getrockneten Salzes ergab folgendes Resultat:

Berechnet für $C_{24} H_{12} N_2 O_8 Ba$:	Gefunden: I.	II.
C = 48,58 %	46,97	47,09 %
H = 2,02 %	2,24	2,25 %
Ba = 23,10 %	23,69	23,58 %

Fügt man zur Lösung des Natriumsalzes eine neutrale Lösung von salpetersaurem Silber, so scheidet sich sofort ein flockiger voluminöser Niederschlag des Silbersalzes aus, welcher in Ammoniak äusserst leicht löslich ist. Dieses Salz war leider trotz vieler Versuche nicht in analysenreinem Zustand zu erhalten, sodass von einer Untersuchung desselben abgesehen werden musste.

Jedoch erwies sich die Darstellung dieses Salzes zur Erlangung eines anderen Derivates des Diazoresorcins als vortheilhaft, nämlich zur Darstellung des

Diazoresorcinmonoaethylaethers.

Gut getrocknetes und gepulvertes Diazoresorcinsilber wurde mit Alkohol aufgeschlämmt und mit einer Lösung von etwas mehr als der berechneten Menge Jodaethyl in Alkohol gemischt. Die Mischung wurde einige Minuten am Rückflusskühler unter Umschütteln auf dem Wasserbade erwärmt, worauf sich der Aethylaether des Diazoresorcins ausschied; derselbe wurde aus dem Reactionsproduct durch mehrmaliges Kochen mit Alkohol ausgezogen. Aus der heissen alkoholischen Lösung scheidet sich ein Theil des Aethers in schönen, langen, dunkelrothen Nadeln mit bräunlichem Stich aus und wird durch nochmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol für die Analyse in genügend reinem Zustande erhalten. Aus dem alkoholischen Filtrate der ersten Ausscheidung lässt sich der Rest des Aethers durch Wasserzusatz bequem ausfällen.

Die Analyse der bei 120° getrockneten Substanz ergab folgendes Resultat:

I. 0,1980 gr Substanz gaben 0,4720 gr CO_2 und 0,0715 gr H_2O;

II. 0,1710 gr Substanz gaben 0,4115 gr CO_2 und 0,0660 gr H_2O.

Berechnet für $C_{12}H_6NO_4(C_2H_5)$:	Gefunden: I.	II.
C = 65,37 %	65,15	65,61 %
H = 4,28 %	4,04	4,29 %

Ein Diaethylaether würde verlangen:

C = 67,60 %
H = 4,93 %

Der Schmelzpunkt des Diazoresorcinmonoaethylaethers liegt bei 215°.

Wie alle Derivate des Diazoresorcins, geht auch dieser Aether durch reducirende Substanzen in ein Derivat des Diazoresorufins über, so z. B. beim Schütteln seiner alkoholischen Lösung mit Zinkstaub und Ammoniak.

In conc. H_2SO_4 löst sich der Aether mit rother Farbe.

Durch Darstellung der im Vorhergehenden erwähnten Körper ergiebt sich für das Weselsky'sche Diazoresorcin die empirische Formel:

$$C_{12}H_7NO_4$$

zur Evidenz. Es zeigt sich ferner, dass dasselbe eine stark saure Hydroxylgruppe besitzt, deren Wasserstoff durch Metalle sowohl wie auch durch Alkoholradikale ersetzt werden kann.

Den Versuch, dieses Wasserstoffatom durch ein Säureradikal, beispielsweise durch eine Acetylgruppe zu ersetzen, haben bereits Weselsky und Benedikt sowohl, wie Brunner und Krämer gemacht, doch haben sie durch directes Acetyliren mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat das Acetylderivat des Diazoresorufins erhalten.

Durch Erhitzen von Diazoresorcin mit Acetylchlorid auf 100° gelangten sie zu einem Chlorsubstitutionsproduct des Diazoresorcins. Nebenher entsteht nach Brunner ein Derivat des Diazoresorufins, das sowohl Chloratome als Acetylgruppen

enthält. Da ich obige Verbindung nicht für die Erkennung der Constitution ausschlaggebend hielt, verzichtete ich vorerst auf die Darstellung und Untersuchung derselben.

Durch Einwirkung von Acetylchlorid auf das Silbersalz des Diazoresorcins entsteht ein Product, das dem Acetylderivat des Diazoresorufins ziemlich ähnlich sieht, doch konnte vorderhand aus Mangel an Material weder Identität noch Verschiedenheit constatirt werden.

Bromdiazoresorcinnatrium
(sog. nicht fluorescirendes Blau).

Zur Darstellung dieses Körpers geben Weselsky und Benedikt an, man solle eine verdünnte alkalische Lösung von Diazoresorcin (1 Molekül Diazoresorcin, 9 Moleküle Aetzkali) mit Bromwasser (12 Moleküle Brom) versetzen. Man erhalte so eine dunkelpurpurne flockige Ausscheidung, welche nach dem Abfiltriren und Auswaschen aus verdünntem Weingeist umkrystallisirt werden kann; man bekommt so das Kalisalz des Bromsubstitutionsproductes in Form von schönen grünen Krystallnadeln, das bei der Analyse folgende Zahlen lieferte (Weselsky und Benedikt, Wiener Monatshefte V, pag. 614):

	I.	II.
Br =	52,88	52,18 %
K =	6,15	6,73 %
N =	2,83	—

Diese Zahlen stimmen annähernd auf ein einsäuriges Kalisalz eines Tetrabromderivates des Diazoresorcins.

Die Formel $C_{12} H_2 Br_4 N O_4 K$ verlangt:

Br = 54,88 %
K = 6,71 %
N = 2,40 %

Da Pottasche sowohl, wie Aetzkali sehr schwer rein und natronfrei zu erhalten ist, so wurde das Natriumsalz des Bromderivates dargestellt.

Eine neutrale Lösung von Diazoresorcinnatrium wurde mit Bromnatronlauge versetzt, worauf sich sofort ein schwerlöslicher dunkelpurpurfarbener Niederschlag ausschied. Derselbe wurde mit Wasser gewaschen und aus verdünntem Weingeist umkrystallisirt. In diesem Lösungsmittel ist das Salz zwar ebenfalls ziemlich schwer löslich, doch immerhin leichter als in Wasser. Der Körper krystallisirt in prachtvollen, grün glänzenden Nadeln.

Die Analyse der bei 100° getrockneten Substanz ergab folgende Zahlen:

Berechnet für $C_{12} H_2 Br_4 N O_4 Na$:	Gefunden: I.	II.
Br = 56,44 %	52,93	53,45 %
Na = 4,05 %	3,63	— %

Der Bromgehalt war somit für die berechnete Formel viel zu niedrig. Die Ursache dieses Befundes wurde aber durch die Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung aufgeklärt. Dieselbe ergab einen so hohen Wasserstoffgehalt, dass derselbe auf einen Wassergehalt der Substanz schliessen liess. Es wurden gefunden:

C = 24,24 %
H = 1,45 %

Die Formel $C_{12} H_2 Br_4 N O_3 Na + 2 H_2 O$ verlangt:

C = 23,88 %
H = 0,99 %
Br = 53,06 %
Na = 3,81 %

welches den gefundenen Zahlen sehr nahe kommt.

Auch die von Weselsky und Benedikt von dem Kaliumsalz erhaltenen Resultate stimmen sehr scharf, wenn man 2 Wassermoleküle in der Verbindung annimmt.

Berechnet:	Gefunden: I.	II.
Br = 52,89 %	52,88	52,18 %
K = 6,44 %	6,15	6,73 %
N = 2,31 %	2,83	— %

Auch dieses Product geht leicht durch reducirende Substanzen in ein Derivat des Diazoresorufins über.

Die wahrscheinlich hierdurch veranlassten ungenauen Analysenresultate Brunners bestimmten diesen, dem Bromderivat eine Art von basischem Character zuzuschreiben und den Körper als das Bromhydrat eines Bromsubstitutionsproductes zu betrachten.

Hydroxylamin und Diazoresorcin.

Da aus weiter unten angeführten Gründen das Azoresorcin als indophenolartiger Körper mit den Chinonen eine gewisse Verwandtschaft besitzt, so wurde die Darstellung eines Oximes versucht. Der Versuch misslang, denn eine Stickstoffbestimmung in dem durch Einwirkung von Hydroxylamin auf Diazoresorcin erhaltenen Producte zeigte, dass die Substanz keine Veränderung erlitten hatte. Doch ist dieser Misserfolg durchaus noch kein Gegenbeweis gegen die angenommene, resp. vermuthete Chinonnatur des Körpers, denn wie lange dauerte es bekanntlich, bis es gelang, aus dem Chinonoxim ein Dioxim darzustellen. Es ist also noch nicht unbedingt ausgeschlossen, dass das Diazoresorcin ein Derivat des Chinons ist.

Diazoresorufin.

Diesen Körper erhielt Weselsky durch Erhitzen von Diazoresorcin mit conc. Schwefelsäure auf 200° und Eingiessen der Lösung in Wasser.

Diese Darstellungsmethode ist später von ihm selbst verlassen und durch eine andere ersetzt worden, überhaupt sind die Darstellungsweisen dieses Körpers sehr verschieden.

Nach Brunner entsteht er durch Einwirkung von Liebermanns Reagenz auf eine Lösung von Resorcin in conc. Schwefelsäure.

Bindschedler und Busch nahmen ein Patent auf die Methode, Mononitrosoresorcin und Resorcin mit H_2SO_4 zu erhitzen. Dieses Verfahren entspricht ganz dem von Baeyer und Caro zur Darstellung des Liebermann'schen Phenolfarbstoffes eingeschlagenen Weg, nämlich die Einwirkung von Nitrosophenol (Chinonoxim) auf Phenol und Schwefelsäure beim Erhitzen.

Bei dem Bindschedler'schen Verfahren entsteht jedoch erst ein in Schwefelsäure mit blauer Farbe löslicher Körper, der erst beim Erhitzen auf 140° in Diazoresorufin übergeht. Diesen Körper hielt Brunner für Diazoresorcin, doch ist dies nicht gut möglich, da das in Schwefelsäure gelöste Diazoresorcin erst beim Erhitzen auf 210° in Diazoresorufin übergeht, dieses aber schon bei 140°. Mit verdünnter Schwefelsäure ist es überhaupt nicht möglich, Diazoresorufin zu erhalten, sondern es entsteht der erwähnte blaue Körper, der erst beim Erhitzen mit conc. Schwefelsäure in Diazoresorufin übergeht.

Brunner stellte Diazoresorufin durch Erhitzen von Resorcin mit Nitrobenzol und conc. Schwefelsäure dar; doch sind

die Ausbeuten bei diesem Verfahren sehr geringe. Ueberhaupt liefern sämmtliche angeführten Methoden das Diazoresorufin in einem sehr unreinen Zustande, und lässt sich nur sehr schwer und mit grossen Verlusten ein reines Product gewinnen.

Später haben Weselsky und Benedikt bedeutend vortheilhaftere Verfahren zu seiner Darstellung veröffentlicht. Nach ihnen entsteht z. B., wenn man eine blaue ammoniakalische Lösung von Diazoresorcin mit Zinkstaub in einem verschlossenen Gefäss längere Zeit schüttelt, eine farblose Lösung, welche beim Oeffnen der Flasche sofort durch Oxydation eine intensiv rothe Farbe annimmt. Diese Oxydation kann man durch Durchblasen von Luft beschleunigen.

Auch beim Kochen der verdünnten ammoniakalischen Lösung von Diazoresorcin mit Natriumbisulfit erhält man reines Diazoresorufin, wie auch beim Kochen der Diazoresorcinlösung mit saurer Eisenchlorürlösung.

Weselsky und Benedikt geben ferner an, dass bei der Oxydation von Amidoresorcin mit Terricyankalium Diazoresorufin in geringer Menge entsteht. Es entsteht bei dieser Reaction der oben erwähnte blaue Farbstoff, der sich ohne Fluorescenz mit schmutzig blauer Farbe in Alkalien löst.

Schliesslich bildet sich Diazoresorufin noch durch Einwirkung der verschiedensten Reductionsmittel auf Diazoresorcin, sowie durch Stehen des letzteren in ammoniakalischer Lösung an der Luft, oder durch mehrstündiges Erhitzen einer verdünnten Lösung von Diazoresorcinnatrium in Wasser auf dem Wasserbade. Zur Darstellung grösserer Mengen von Diazoresorufin verfuhr ich nun folgendermaassen:

Ich liess zuerst aus den bei der Darstellung des Diazoresorcins erhaltenen rothen Mutterlaugen durch mehrtägiges Stehen in der Kälte einen Theil der Soda auskrystallisiren, um beim Ansäuern mit Salzsäure durch die sich entwickelnde Kohlensäure nicht zu sehr belästigt zu werden, fällte dann mit Salzsäure aus und löste den aus Diazoresorufin und einem anderen, braunen Farbstoff bestehenden Niederschlag nach dem Auswaschen in Ammoniak. Die erwärmte Lösung wurde alsdann mit Bisulfit versetzt und 12 Stunden stehen gelassen.

Der grösste Theil der Verunreinigungen bleibt in Lösung und wird nach dem Absitzenlassen des ausgeschiedenen Diazoresorufins von diesem abgehoben.

Dann wird in Pottaschelösung gelöst und mit sehr viel concentrirtester heisser Pottaschelösung ausgesalzen. Es scheiden sich hierbei feine violette Nadeln eines Kalisalzes aus, welches zur Reinigung nochmals gelöst und ausgesalzen wird. Aus der Lösung des Diazoresorufinkalis wird das freie Diazoresorufin durch Fällen mit Salzsäure ausgeschieden.

Zur Analyse wurde die so gefällte und bei 120° getrocknete Substanz benutzt. Die von mir untersuchte, aus etwas unreinem Material erhaltene krystallisirte Substanz ergab bei der Analyse Zahlen, die zu der einfachen Formel $C_{12} H_7 N O_3$ führten.

Berechnet:	Gefunden:				
	I.	II.	III.	IV.	
C = 67,60 %	67,77	67,42	—	—	%
H = 3,29 %	3,61	3,57	—	—	%
N = 6,57 %	—	—	6,76	7,06	%

I. 0,1949 gr Substanz gaben 0,4843 gr CO_2 und 0,0633 gr H_2O;

II. 0,1932 gr Substanz gaben 0,4776 gr CO_2 und 0,0620 gr H_2O;

III. 0,1712 gr Substanz gaben 10 ccm trockenen Stickstoff bei 22° und 749 mm Druck;

IV. 0,1413 gr Substanz gaben 8,8 ccm Stickstoff bei 21° und 742 mm Druck.

Das Diazoresorufin unterscheidet sich demnach vom Diazoresorcin in seiner Zusammensetzung durch den Mindergehalt eines Sauerstoffatoms.

Es scheint also, dass die Brunner'sche Erklärung der Entstehung von Diazoresorufin aus Diazoresorcin durch Wasserabspaltung nicht stichhaltig ist, sondern dass Weselsky und Benedikt mit ihrer Behauptung im Rechte sind, dass das Diazoresorufin ein Reductionsproduct des Diazoresorcins sei.

Diazoresorufinkali.

Das durch Aussalzen mittels Pottasche erhaltene Kalisalz erwies sich zu sehr als pottaschehaltig, als dass eine Analyse desselben hätte vorgenommen werden können. Es wurde desshalb das rohe Salz mit Alkohol behandelt, die alkoholische Lösung von dem grössten Theil der zurückbleibenden Pottasche abfiltrirt und das Filtrat mit Aether versetzt, eine geringe Ausscheidung abfiltrirt und nun die Hauptmenge des Kalisalzes mittels viel Aether in Form eines grünlich schwarzen, voluminösen, flockigen Niederschlages gefällt.

Eine andere Probe des Salzes wurde in Wasser bis zur Sättigung in der Hitze gelöst und nach dem Filtriren einige Wochen zur Krystallisation stehen gelassen. Es schieden sich hübsche kleine Nädelchen aus, welche ebenso, wie die nach der vorigen Methode erhaltenen, der Analyse unterworfen wurden. Die grossen Abweichungen, welche der Kaliumgehalt der so dargestellten Salze zeigte, bewies jedoch deutlich, dass es auf diesem Wege nicht gelingt, ein einheitliches Product zu erhalten. Das Kaliumsalz ist so ausserordentlich löslich, dass es nur aus stark pottaschehaltigen Lösungen krystallisirt und sich durch Abwaschen mit Wasser nicht von einem Ueberschuss des Fällungsmittels befreien lässt.

Die erhaltenen Zahlen waren meist für ein Monokaliumsalz zu hoch, für ein Bikaliumsalz jedoch viel zu niedrig. Die Kaliumzahlen schwankten zwischen 17 und 20 Prozent Kalium, während ein Monokaliumsalz 15,5 %, ein Biderivat ca. 27 % verlangt.

Versetzt man die wässerige Lösung des Diazoresorufinkalis mit $BaCl_2$ oder $AgNO_3$ Lösung, so fällt im ersten Falle

ein röthlicher flockiger Niederschlag, im zweiten Falle dagegen ein dicker schwarzer Brei aus; beide Niederschläge sind durch mit ausgefallene Carbonate verunreinigt. Auf keine Weise, auch nicht durch partielles Fällen gelingt es, ein analysenreines Product zu erhalten. So lieferte z. B. das Silbersalz die folgenden Zahlen:

C = 30,70 %
H = 1,70 %
Ag = 48,95 %

Dass aber in der That nur Monoderivate des Resorufins vorliegen, zeigt die Bildung des Monoaethylaethers und des Acetylderivates.

Diazoresorufinaethylaether.

Weselsky und Benedikt hatten durch Erhitzen von Diazoresorcin mit alkoholischer Salzsäure auf 100° einen Körper erhalten, welcher in Alkalien unlöslich, in Alkohol und Aether aber löslich war, und der die Constitution

$$C_{18}H_8N_2O_6(C_2H_5)_2$$

besitzen sollte. Sein Schmelzpunkt wurde zu 202° gefunden. Sie hielten diesen Aether für ein Derivat des Diazoresorcins, doch lag in Wirklichkeit nur ein unreiner Diazoresorufinaether vor. Dies ergiebt sich schon aus der blauen Farbe, mit der sich dieser Körper in H_2SO_4 löst, welche mit der Färbung, die der unten beschriebene Diazoresorufinaether giebt, übereinstimmt, während der Aether des Diazoresorcins sich mit rother Farbe löst.

Man erhält diesen Körper am bequemsten durch Einwirkung von Jodaethyl auf das Silbersalz des Diazoresorufins, in Alkohol aufgeschlämmt.

Beim Erwärmen am Rückflusskühler scheidet sich der Aether bald aus, der durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol leicht rein erhalten werden kann. Es ist gut, denselben ebenso wie den Diazoresorcinaether mit etwas verdünn-

ter Sodalösung zu behandeln, um etwa vorhandenes freies Diazoresorufin zu entfernen. Der Aether krystallisirt in prachtvollen ziegelrothen Nädelchen, die bei 225° schmelzen.

Die Analyse der bei 120° getrockneten Substanz lieferte folgende Resultate:

I. 0,2352 gr Substanz gaben 0,5973 gr CO_2 und 0,0994 gr H_2O;

II. 0,1893 gr Substanz gaben 0,4823 gr CO_2 und 0,0810 gr H_2O;

III. 0,2544 gr Substanz gaben bei 735,6 mm Druck und bei 19° 13,20 ccm N;

IV. 0,1014 gr Substanz gaben bei 737 mm Druck und bei 16° 5,50 ccm N.

Gefunden:				
69,26	69,48	—	—	% C
4,70	4,75	—	—	% H
—	—	5,92	6,24	% N

Aus diesen Zahlen ergiebt sich die Formel eines Resorufinmonoaethylaethers $C_{12}H_6NO_3C_2H_5$, welcher folgende Werthe verlangt:

C = 69,71 %
H = 4,56 %
N = 5,81 %.

Acetyldiazoresorufin.

Sowohl beim Kochen von Diazoresorcin wie von Diazoresorufin mit Essigsäureanhydrid und wasserfreiem Natriumacetat erhält man das Acetylderivat des Diazoresorufins, das direct in Wasser gegossen, ausgewaschen und getrocknet und dann aus Benzol oder Alkohol umkrystallisirt wird.

Aus ersterem Lösungsmittel krystallisirt es in langen, goldglänzenden Nadeln, aus Alkohol dagegen, besonders nach Zusatz von Wasser, in Aggregaten kleiner röthlicher Nädelchen.

Weselsky und Benedikt haben diesen Körper in hinreichender Reinheit dargestellt, doch erhielten sie ihn in Schüppchen.

Die Analysen Weselskys und Benedikts lieferten nun folgende Resultate:

	I.	II.	III.
C =	65,20	65,41	65,45 %
H =	3,74	3,88	3,88 %
N =	5,79	6,62	6,08 %

Die Analysen des von mir erhaltenen Körpers ergaben:

	I.	II.	III.
C =	66,20	65,76	— %
H =	3,93	3,53	— %
N =	—	—	5,83 %

Dass diese Zahlen weder mit der Formel von Weselsky, noch mit der Brunner'schen übereinstimmen, wurde bereits von ersterem nachgewiesen, eine Interpretation der Zahlen aber nicht versucht.

Die von mir sowie von Weselsky und Benedikt gefundenen Zahlen stimmen mit genügender Schärfe auf die Formel: $C_{12} H_6 N O_3$, mithin auf ein Monoacetyldiazoresorufin.

Berechnet:

C = 65,88 %
H = 3,53 %
N = 5,49 %.

Tetrabromdiazoresorufinnatrium.

Dieses unter dem Namen „fluorescirendes Blau“ im Handel vorkommende Product, ein Derivat des Diazoresorufins entsteht sehr leicht aus dem nicht fluorescirenden Blau und wird wie ersteres, aber durch Einwirkung von Brom auf Diazoresorufin dargestellt. Durch Einwirkung von Bromnatronlauge auf eine wässerige Lösung des Diazoresorufinkalis erhält man das Kali-

salz des Bromderivates, welches durch successive Behandlung mit Salzsäure und Sodalösung in das Natriumsalz umgewandelt wird, um ein reineres, zur Analyse geeigneteres Product zu erhalten. Durch Umkrystallisiren aus stark verdünntem Weingeist erhält man kleine grün glänzende Nädelchen. Die blauen Lösungen dieser Verbindung zeigen eine prachtvolle rothe Fluorescenz. Es ist wahrscheinlich, dass dieser Verbindung die Formel:

$$C_{12} H_2 Br_4 NO_3 Na$$

zukommt.

Brunners Analysen stimmen auf eine solche Formel nicht, eher noch diejenigen, welche Weselsky von der freien Säure erhielt, wie aus folgender Zusammenstellung ersichtlich:

Berechnet für $C_{12} H_3 Br_4 NO_3$:	Gefunden: I.	II.
C = 26,71 %	28,91	28,50 %
H = 0,55 %	0,87	1,14 %
Br = 59,37 %	59,28	— %

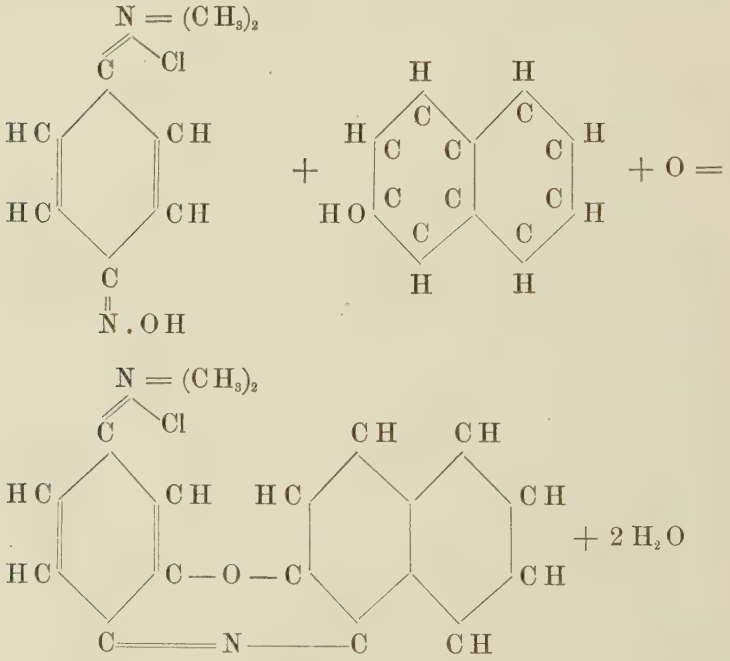
Die Analyse des Natriumsalzes ergab einen für die wasserfreie Verbindung zu niedrigen Brom- und Kohlenstoffgehalt. Die hohe Wasserstoffzahl liess jedoch vermuthen, dass der Körper ebenso wie das Tetrabromresorcinnatrium 2 Wassermoleküle enthält.

Berechnet für $C_{12} H_2 Br_4 NO_3 Na + 2 H_2 O$:	Gefunden: I.	II.	III.	IV.
C = 24,53 %	24,62	—	—	— %
H = 1,02 %	1,61	—	—	— %
Na = 3,91 %	—	4,16	—	— %
Br = 54,48 %	—	—	54,39	— %
N = 2,47 %	—	—	—	2,47 %

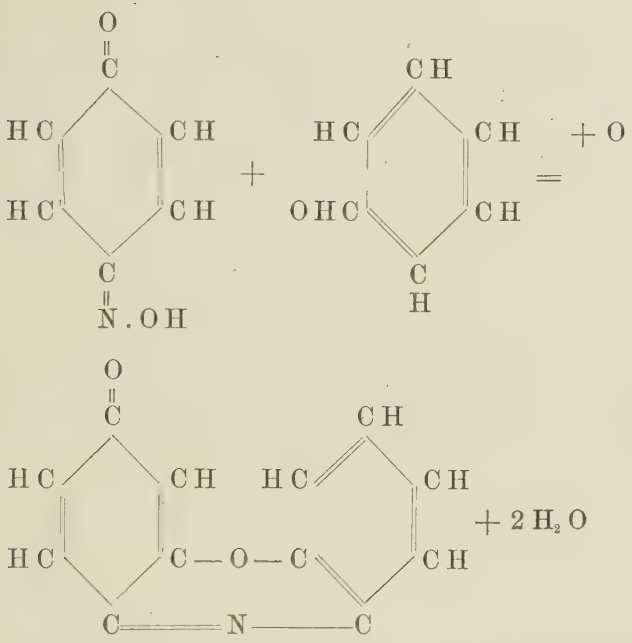
Eine Discussion der erhaltenen Resultate möchte als verfrüht erscheinen; eine solche wird hier auch nicht beabsichtigt. Nur möge es gestattet sein, dieselben von einem allgemeinen Gesichtspunkte aus zu betrachten.

Bereits in der ersten Ausgabe seines Buches über die Chemie der organischen Farbstoffe reihte Nietzki die Lieber-

mann'schen Phenolfarbstoffe sowohl wie Diazoresorcin und Diazoresorufin in die Rubrik der sogenannten, allerdings etwas unpassend bezeichneten Oxyindophenole ein. Für diese Klassification scheinen in dieser Arbeit einige Anhaltspunkte mehr gewonnen zu sein. Denn in der That sind die Entstehungsweisen dieser Körper alle mehr oder weniger verwandt. Abgesehen von dem eigentümlichen Zusammenhang zwischen Diazoresorcin und Diazoresorufin lassen sich diese Bildungsweisen ziemlich durch ein und dasselbe Schema ausdrücken. Bekanntlich entsteht durch Einwirkung von Nitrosodimethylanilin auf β-Naphtol das sogenannte Naphtolblau, eine Reaction, die höchstwahrscheinlich durch folgende Gleichung ausgedrückt wird:



Ganz analog entsteht nun der Liebermann'sche Phenolfarbstoff durch Einwirkung von Nitrosophenol resp. Chinonoxim auf Phenol (ebenfalls wie Diazoresorufin beim Kochen mit Schwefelsäure). Die Reaction könnte daher wohl in diesem Sinne verlaufen:



Diese Vermuthung bedürfte natürlich erst der Bestätigung durch neue und genaue Arbeiten und es mag wohl gewagt sein, eine solche Vermuthung auszusprechen, doch ist dies unter den vorliegenden Verhältnissen wenigstens verzeihlich. Es lässt sich auch, wie gesagt, bei der Einwirkung von Nitrosoresorcin auf Resorcin die Bildung eines blauen Körpers beobachten, welcher eigentlich direct dem Liebermann'schen Phenolfarbstoff entspricht. Wendet man nämlich statt der concentrirten Schwefelsäure etwas verdünntere an, so erhält man kein Diazoresorufin, sondern einen anderen, dem Liebermann'schen analogen, blauen Farbstoff, der sich ohne Fluorescenz in Alkalien löst und durch concentrirte Schwefelsäure mit blauer Farbe aufgenommen wird. Erst bei weiterem Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure auf 100—130° geht der Körper in Diazoresorufin über; hierbei tritt schweflige Säure deutlich wahrnehmbar auf, doch kann dies auch von einer Zersetzung der Substanz herrühren und nicht eine Oxydation des blauen Körpers zu Diazoresorufin auf Kosten der Schwefelsäure sein.

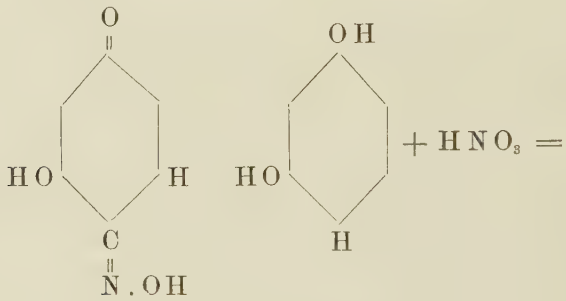
Brunner und Krämer hielten diesen Körper für Diazoresorcin selbst und dieser Irrthum veranlasst sie, die Bildung des Diazoresorcins nach folgendem Schema anzunehmen:

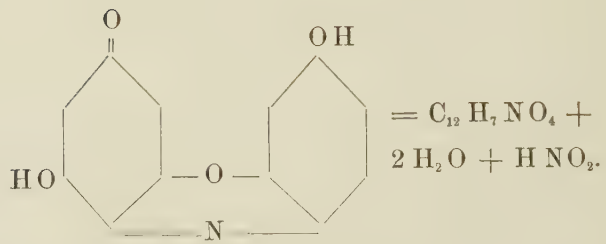
$$C_6H_3(OH)_2N = O + \begin{matrix} HO \\ HO \end{matrix}\rangle C_6H_4 =$$

$$H_2O + \begin{matrix} HO \\ HO \end{matrix}\rangle C_6H_3N \langle \begin{matrix} O \\ O \end{matrix}\rangle C_6H_4.$$

Die Haltlosigkeit dieser Formel, für die sich im Gebiet der ganzen organischen Chemie kein Analogon findet, ist evident.

Der Vorgang bei der Entstehung des Diazoresorcins mag wohl nicht ohne Berechtigung in folgender Gleichung seinen Ausdruck finden:



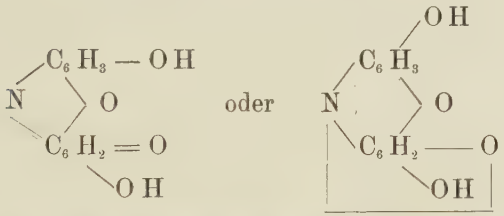


Eine Stütze erhält diese Annahme in der schon von Weselsky und Benedikt gegen die Brunner'sche Erklärung geltend gemachten Ueberlegung, dass sämmtliche in der rothen rauchenden Salpetersäure enthaltenen N_2O_3-Mengen nicht im Stande sind, auch nur annähernd die Menge Diazoresorcin zu liefern, die in der That entsteht. Man muss daher sich zu der

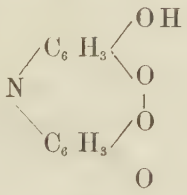
Annahme bequemen, dass auch der Stickstoff der Salpetersäure in Reaction und in das Molekül eintritt.

Diese Annahme lässt sich nur verstehen, wenn man eine fortwährende Reduction der Salpetersäure zu salpetriger Säure annimmt, welche nun, wieder Nitrosoresorcin bildend, mit Resorcin in Reaction tritt.

Gegen die Formel für das Diazoresorcin



liegt ein wichtiges Bedenken vor: Nach derselben müsste das Diazoresorcin zwei Hydroxylgruppen enthalten, während es in Wahrheit einsäurige Salze und einen Monoaethylaether bildet. Auch die Salze des Bromderivates, in welchem die sauren Eigenschaften entschieden verstärkt sein mussten, waren nur einsäurig. Es lag immerhin die Möglichkeit vor, dass sich die eine Hydroxylgruppe nach Art der Alkoholhydroxyle verhielt und ihren sauren Character nicht geltend machte. Andererseits aber wäre hier eine cedriretartige Bindung zweier Sauerstoffatome möglich, welche sich durch folgendes Schema ausdrücken lässt:



Anschliessend an vorhergehende Betrachtung wäre es vielleicht am Platze, hier einiges über die Nomenclatur der beschriebenen Körper anzufügen.

Weselsky und Benedikt selbst bezeichneten den Namen „Diazoresorcin“ als unglücklich gewählt, Brunner u. Krämer bedienten sich des nicht weniger ungeschickten Namens „Azoresorcin“.

Die Nomenclatur ist inzwischen auch dringender geworden, da sowohl das eigentliche Diazoresorcin, eine Diazoverbindung, wie auch das Azoresorcin, eine Azoverbindung, dargestellt sind.

Der Name „Indoresorcin“ würde vielleicht den Zusammenhang mit den Oxyindophenolen eher bezeichnen, als die bisherigen Ausdrücke. Da derselbe aber einem directen Indophenol des Resorcins zukommen müsste, möchte ich für den Körper den Trivialnamen Resazurin vorschlagen. Das Diazoresorufin könnte sehr passend schlechtweg als „Resorufin“ bezeichnet werden.

Was nun den bei der Darstellung des Diazoresorufins (nach Bindschedler) intermediär auftretenden blauen Körper betrifft, so müssen spätere Untersuchungen dessen Natur und seine Beziehung zum Phenolfarbstoff feststellen. Vielleicht ist er identisch mit dem „Resorcinblau“, welches Benedikt und Julius durch Erhitzen von Resorcin mit $NaNO_2$ erhalten haben. Einen ähnlichen blauen Körper erhält man auch, wenn man Resorcin in Ammoniak löst und mit Wasserstoffhyperoxyd versetzt. Ein Vergleich mit dem Orceïn drängt sich hier unwillkürlich auf.

Andere Bildungsweisen dieses oder eines ähnlichen Körpers sind folgende:

1. Bei der Reoxydation des Reductionsproductes von Resorufin mit Zinnchlorür (Weselsky und Benedikt).
2. Beim Kochen von Resorufin mit Kalilauge (Weselsky und Benedikt).

Auch hier hatten Brunner und Krämer diesen blauen Körper für Resazurin (Diazoresorcin) gehalten, doch hatten ihnen schon Weselsky und Benedikt widersprochen. Die Verschiedenheit dieses blauen Körpers vom Resazurin ergibt sich aus seinem Verhalten gegen Schwefelsäure, die ihn mit blauer Farbe löst, während das Resazurin mit rother Farbe in Lösung geht.

3. Neben Resazurin bei der Oxydation von Amidoresorcin mit Ferricyankalium.
4. Beim Stehenlassen von Amidoresorcin mit Resorcin in ammoniakalischer Lösung an der Luft.

Inwiefern obige Körper ähnlich oder gar identisch sind, muss eine spätere Untersuchung ergeben.

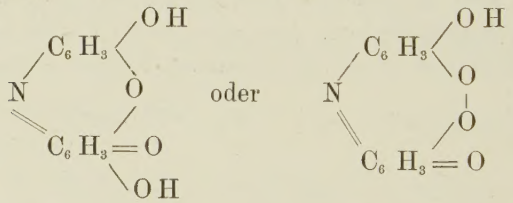
Den Zusammenhang derselben mit dem Resazurin zu erforschen, muss eine dankbare Aufgabe sein.

Möglich, dass der mehrfach erwähnte blaue Körper ein Isomeres des Resazurins ist, das sich in letzteres umlagert, möglich ist aber auch, dass er ein Sauerstoffatom weniger hat und kein Oxyindophenol, sondern ein einfaches Indophenol ist. Die Oxydation braucht ja nicht auf Kosten der Schwefelsäure, sondern sie kann auch auf Kosten eines Theiles der Substanz vor sich gehen.

Zum Schlusse muss ich noch lebhaft bedauern, dass es mir selbst nicht vergönnt ist, dieses vielversprechende Gebiet, soweit als es im Anfang in Aussicht genommen war, zu bearbeiten; aber dringendere Verhältnisse zwangen mich, meine Arbeiten jäh abzubrechen. Immerhin darf ich aber hoffen, hiermit die Kenntniss dieser interessanten Körper etwas befördert zu haben.

Zusammenstellung der erhaltenen Resultate.

1. Durch Analyse einer zweifellos reinen Substanz wurde die Brunner'sche Formel für das sog. Weselsky'sche Diazoresorcin widerlegt und hierfür die Formel $C_{12}H_7NO_4$ aufgestellt.
2. Durch Darstellen des Natrium-Barium-Silbersalzes, des Aethylaethers, des Bromsubstitutionsproductes wurde die empirische Formel gestützt und die Anwesenheit einer stark sauren Hydroxylgruppe nachgewiesen.
3. Das sog. Diazoresorcin ist wahrscheinlich mit den sog. Oxyindophenolen verwandt. Für die unpassende Weselsky'sche Bezeichnung „Diazoresorcin“ und ebenso für das Brunner'sche „Azoresorcin“ wird der Name „Resazurin“ vorgeschlagen. Die Constitution des „Indoresorcins“ ist wahrscheinlich:



4. Auch die empirische Formel Brunners für das Diazoresorufin wird widerlegt und hierfür die Formel $C_{12}H_7NO_3$ wahrscheinlich gemacht.
5. Durch die Darstellung des Kaliumsalzes, des Aethylaethers, des Acetylproductes erhält diese Formel einen höheren Grad von Wahrscheinlichkeit, doch wird hier jeder Vorbehalt betreffs einer etwaigen Correctur gemacht.
6. Statt der Bezeichnung „Diazoresorufin“ (resp. „Azoresorufin“) wird der Name „Resorufin“ vorgeschlagen. Das Resorufin entsteht nicht durch Wasserabspaltung allein aus dem Indoresorcin, sondern durch Reduction unter Wasserabspaltung.